

**AQUEOUS COUPLED HYDRAZONO HAIR-DYEING COMPOSITION AND PROCESS**

**Patent number:** DE1922400  
**Publication date:** 1969-12-04  
**Inventor:** RUDOLF MAUL DR DIPL-CHEM; ROLF REHBERG  
DIPL-CHEM DR  
**Applicant:** THERACHEMIE CHEM THERAPEUT  
**Classification:**  
- international: **C09B27/00; C09B27/00**; (IPC1-7): A61K7/12  
- european: A61K7/13K4; A61K7/13K4F; A61K7/13K4M; C09B27/00  
**Application number:** DE19691922400 19690502  
**Priority number(s):** AT19680005206 19680530

Also published as:

US3634013 (A1)  
NL6906270 (A)  
GB1219035 (A)  
FR1599968 (A)  
CH524369 (A5)

more &gt;&gt;

Report a data error here

Abstract not available for DE1922400

Abstract of corresponding document: **US3634013**

Compositions for dyeing hair comprising a coupling agent and a substituted or unsubstituted 5- or 6-member heterocyclic compound containing a hydrazono group at position 2, 3 or 4, with respect to the hetero atom.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

61

Int. Cl.:

A 61 k

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 30 h, 13/08

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1922 400

Aktenzeichen: P 19 22 400.1

Anmeldetag: 2. Mai 1969

Offenlegungstag: 4. Dezember 1969

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 30. Mai 1968

33

Land: Österreich

31

Aktenzeichen: A5206-68

54

Bezeichnung: Haarfärbemittel

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Therachemie chemisch therapeutische GmbH, 4000 Düsseldorf

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Maul, Dr. Dipl.-Chem. Rudolf, 6140 Bensheim;  
Rehberg, Dipl.-Chem. Dr. Rolf, 4000 Düsseldorf

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

1922 400

1922400

Therachemie chemisch  
therapeutische Ges.mBH  
Dr. Ar/Sg

Düsseldorf, 22. Mai 1968  
Berliner Allee 44

P a t e n t a n m e l d u n g

D 3492

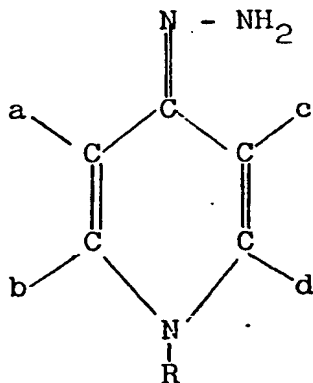
"Haarfärbemittel"

Gegenstand der Erfindung sind Mittel zum Färben von menschlichen Haaren auf Basis von Oxydationsfarbstoffen, insbesondere unter Verwendung von heterocyclischen Hydrazonen.

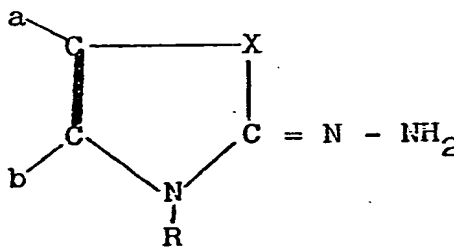
Es ist seit langem bekannt, zum Färben von menschlichen Haaren Oxydationsfarbstoffe zu verwenden. Insbesondere werden als Farbstoffkomponenten Phenylendiamine verwendet. Weiterhin hat man auch schon vorgeschlagen, für diese Zwecke Diaminopyridine zu benutzen. Die genannten Verbindungen werden durch Oxydation entweder mit Luft oder insbesondere durch Zusatz von chemischen Oxydationsmitteln wie Wasserstoffperoxyd auf dem Haar in die Farbstoffe überführt. Diese bekannten Haarfärbemittel werden in erheblichem Umfange angewandt. Sie haben jedoch unter anderem den Nachteil, daß die gebildeten Farbstoffe keine einheitlich definierten Verbindungen darstellen und bei verschiedener Einwirkungsdauer gegebenenfalls nachreagieren können. Auch sind sie schwer wieder abziehbar.

Es wurde nun gefunden, daß man bei Verwendung der nachstehend beschriebenen Haarfärbemittel auf Basis von Oxydationsfarbstoffen Farbstoffe einheitlicher Konstitution erhält, welche die oben angeführten Nachteile nicht aufweisen. Die neuen Haarfärbemittel sind gekennzeichnet durch einen Gehalt an heterocyclischen Hydrazonen und an sich für Haarfarbstoffe bekannten Kupplungskomponenten wie aromatischen Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltenden Verbindungen sowie Verbindungen mit aktiven Methylengruppen, insbesondere Pyrazolone und Anilide der Acet- und Benzoylessigsäure.

Die Hydrazongruppe der zur Anwendung gelangenden heterocyclischen Verbindungen kann in 2-, 3- oder 4-Stellung zum Heteroatom stehen. Insbesondere haben sich heterocyclische 2- und 4-Hydrazone als geeignet erwiesen, die den nachstehenden allgemeinen Formeln entsprechen:



Formel I



Formel II

Hierin bedeuten: a und b bzw. c und d ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine aromatische oder funktionelle Gruppe sowie ankondensierte alicyclische oder aromatische Ringe, die gegebenenfalls substituiert sind; R einen aliphatischen Rest sowie X zur Schließung eines aromatischen oder nicht aromatischen 5- oder 6-Ringes befähigte Atome oder Gruppen.

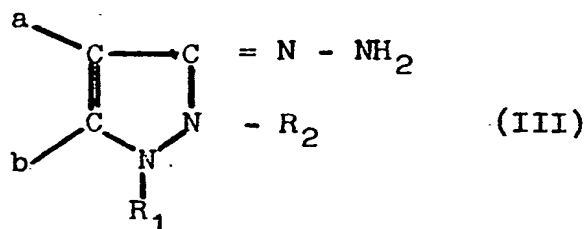
Die Alkylreste können gradkettig oder verzweigt sein. Als aromatische Gruppe kommt vorzugsweise eine Phenylgruppe in Frage. Geeignete funktionelle Gruppen sind: Amino-, Nitro-, Alkyl-, Monoalkylamino- und Dialkylamin-Gruppen sowie Halogene, vorzugsweise Chlor. Diese kommen auch als Substituenten der ankondensierten Ringe in Betracht. Als aliphatischer Rest R kommen vorzugsweise gradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 C-Atomen in Frage. Zur Schließung eines aromatischen oder nicht aromatischen 5- oder 6-Ringes befähigte Atome oder Gruppen sind insbesondere Sauerstoff, Schwefel =NH,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH} = \text{CH}-$ . Die Wasserstoffatome der zuletzt genannten Gruppen können durch Alkylreste mit 1 bis 4, vorzugsweise 1 und 2, Kohlenstoffatomen ersetzt sein.

Im einzelnen sind dabei folgende Verbindungen insbesondere zu nennen: N-Methyl-pyridon-4-hydrazon, 1.2.6-Trimethyl-pyridon-4-hydrazon, 1.2.6.-Trimethyl-3-nitro-pyridon-4-hydrazon, 1.2.6.-Trimethyl-3-amino-pyridon-4-hydrazon, N-Methyl-chinolon-4-hydrazon, N-Methyl-2-dimethylamino-pyridon-4-hydrazon,

Therachemie chemisch  
therapeutische Ges.m.b.H.  
D 3492

- 4 -

N-Äthyl-2-diäthylamino-pyridon-4-hydrazon sowie weiterhin N-Methyl-thiazolon-hydrazon, N-Methyl-pyridon-2-hydrazon, N.N'-Dimethyl-benzimidazolon-hydrazon, N-Methyl-benzthiazolon-2-hydrazon, 1-Methyl-chinolon-2-hydrazon, N-Methyl-cyclohexenothiazolon-2-hydrazon, N-Methyl-6-methoxy-benzthiazolon-2-hydrazon, 3,5-Dimethyl-thiazolon-2-hydrazon, 1.3.3-Trimethyl-indolinon-2-hydrazon. Von den heterocyclischen Verbindungen, welche die Hydrazongruppe in 3-Stellung enthalten, werden vorzugsweise Verbindungen der allgemeinen Formel



verwendet. Hierin bedeuten  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, der gleich oder verschieden sowie gegebenenfalls verzweigt sein kann; a und b ebenfalls Alkylreste wie unter  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  angegeben, oder Wasserstoffatome. a und b können jedoch auch einen ankondensierten aromatischen Ring darstellen, wobei der Ring gegebenenfalls  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ , oder Chloratome enthalten kann.

Im einzelnen sind dabei folgende Verbindungen, insbesondere zu nennen:

909849/1489

- 5 -

Therachemie chemisch  
therapeutische Ges.mBH  
D 3492

--5 -

- 1.2-Dimethyl-indazon-3-hydrazon, 1.2-Dimethyl-5-chlor-indazon-3-hydrazon, 1.2-Dimethyl-5-nitro-indazon-3-hydrazon, 1.2-Diäthyl-indazon-3-hydrazon, 1.2.5-Trimethyl-pyrazolon-3-hydrazon-hydrochlorid.

Weiterhin kommen als heterocyclische Hydrazonverbindungen Verbindungen wie Thiazolidon-2-hydrazone wie beispielsweise 3-Methyl-thiazolidon-2-hydrazon in Betracht.

Die Herstellung der genannten Hydrazone erfolgt nach bekannten Verfahren. Häufig ist es zweckmäßig, von vornherein anstatt der Hydrazone die entsprechenden Salze der Hydrazone mit anorganischen oder organischen Säuren, insbesondere Salzsäure, herzustellen.

- Als Kupplungskomponenten sind für Haarfärbemittel bereits zahlreiche Verbindungen bekannt. Insbesondere kommen aromatische Amine und Diamine, Phenole, Naphthole sowie Aminophenole in Betracht. Vorzugsweise werden bei den Diaminen, Aminophenolen und Phenolen die Meta-Verbindungen verwendet. Weiterhin kommen an sich für Kupplungsreaktionen bekannte Verbindungen mit aktiven Methylengruppen, insbesondere Pyrazolone sowie Diketone wie Anilide der Acet- und Benzoylessigsäure in Betracht.

Beispiele hierfür sind folgende Verbindungen: m-Phenylendiamin, m-Aminophenol, Anisidin, 2,4-Diaminoanisol, m-Toluylendiamin, Resorcin, Resorcinmonoäthyläther,

909849/1489

- 6 -



Therachemie chemisch  
therapeutische Ges.mBH  
D 3492

- 6 -

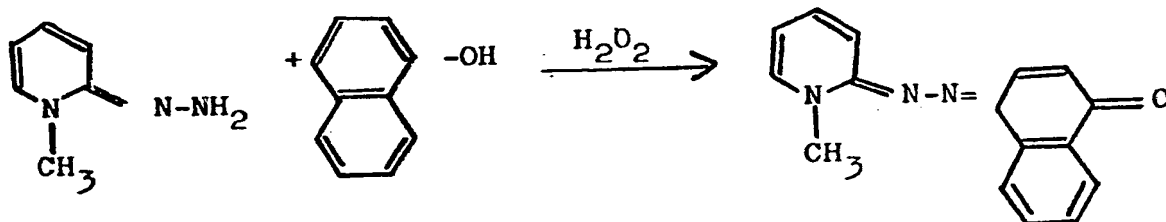
m-Aminoresorcin, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 1,5-Amino- bzw. 1,8-Aminohydroxynaphthalin,  $\alpha$ -Naphthol, 8-Hydroxy-chinolin, 1-Phenyl-3-amino-pyrazolon-5, 3-Aminopyrazolon-5, 1-Phenyl-3,5-diketopyrazolidin, 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-karbonsäureamid, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, Benzoylacetanilid, Benzoyl-m-anisidid, Benzoylacetamino-2-methoxy-5-methylbenzol.

Die Kupplungskomponenten werden zweckmäßigerweise in etwa molaren Mengen in bezug auf die heterocyclischen Hydrazone verwendet. Es ist jedoch im allgemeinen nicht nachteilig, wenn die zuletzt genannten Verbindungen in einem gewissen Überschuß oder Unterschluß vorliegen. Auch können Gemische der einzelnen Farbstoffkomponenten verwendet werden. Es ist häufig zweckmäßig, die heterocyclischen Hydrazone in Form ihrer Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, insbesondere kommen die Salze der Schwefelsäure, der Oxalsäure und der Salzsäure in Betracht, zu verwenden.

Technisch äquivalent mit den genannten Salzen der heterocyclischen Hydrazone sind die Umsetzungsprodukte der Hydrazone mit organischen Säurechloriden, wobei der Säurerest bei der Kupplungsreaktion wieder abgespalten wird. Insbesondere kommen hierfür  $\omega$ -Benzolsulfonylhydrazone in Betracht. Diese können gewünschtenfalls auch nach anderen an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

909849/1489

Die Farbstoffbildung erfolgt stets nach dem gleichen Reaktionsschema und wird nachstehend an dem Beispiel N-Methyl-pyridon-2-hydrason als Entwicklerkomponente und  $\alpha$ -Naphtholals Kupplungskomponente erläutert.



Die Färbung kann, wie bei anderen Oxydationsfarbstoffen, sowohl durch Luftsauerstoff als auch durch chemische Oxydationsmittel, wie vorzugsweise Wasserstoffperoxyd oder dessen Anlagerungsprodukte, insbesondere an Harnstoff, Melamin und Natriumborat, entwickelt werden.

Das Färben der Haare erfolgt bei Temperaturen von 15 bis  $40^{\circ} C$ , vorzugsweise bei Raumtemperatur.

Die Haarfärbemittel können in Form wäßriger Lösungen, insbesondere jedoch in Creme- oder Emulsionsform, Anwendung finden. Zu diesem Zweck können die heterocyclischen Hydrazone sowie die Kupplungskomponenten mit beliebigen Netzmitteln bzw. Waschmitteln, insbesondere anionischen oder nichtionogenen, vermischt werden. Als Netz- bzw. Waschmittel kommen dabei insbesondere Alkylbenzolsulfonate, Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Fettsäureäthanolamine, Anlagerungsprodukte von Äthylenoxyd an Fettsäuren und Fettalkohole sowie Fettalkoholäthersulfate in Frage.

909849/1489

Das Aufziehvermögen der oben genannten Farbstoffe ist auch im Gemisch mit derartigen Mitteln gut. Man kann die Haarfärbemittel somit in Form von Shampoos, insbesondere von cremeförmigen Shampoos, die vielfach in der Praxis erwünscht sind, herstellen.

Den erfindungsgemäßen Mitteln können weiterhin Verdickungsmittel wie z.B. Methylcellulose, Stärke, höhere Fettalkohole, Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie Parfümöl oder Haarpflegemittel wie z.B. Pantothensäure und Cholesterin zugemischt werden.

Die Zusatzstoffe werden dabei in den für diese Zwecke üblichen Mengen angewandt. Dabei kommen als Netzmittelzusatz insbesondere Mengen von 0,5 bis 30 % und als Verdickungsmittelzusätze Mengen von 0,1 bis 25 %, jeweils bezogen auf die Gesamtkomposition, in Betracht. Die Konzentration der Farbstoffkomponenten zusammen beträgt je nach dem Verwendungszweck 0,5 bis 7 %, vorzugsweise jedoch 1 bis 4 %, ebenfalls auf die gesamte Komposition bezogen.

Die Haarfärbemittel können in schwach saurem, neutralem oder insbesondere alkalischem pH-Bereich angewendet werden. Die mit den oben beschriebenen Haarfärbemitteln erzielten Färbungen haben gute Licht-, Wasch- und Reibeigenschaften.

Therachemie chemisch  
therapeutische Ges.mBH  
D 3492

- 9 -

und lassen sich im Gegensatz zu den gebräuchlichen Mitteln auf Basis von Oxydationsfarbstoffen mit Reduktionsmitteln wie Natrium-hydroxymethansulfinat, leicht abziehen.

Die bei Anwendung der oben beschriebenen Mittel entstehenden Farbstoffe sind Azofarbstoffe mit definierter Konstitution und haben daher den Vorteil, daß praktisch kein Nachreagieren der Farbstoffe auf dem Haar erfolgen kann. Die Herstellung bestimmter Farbnuancen durch Vermischen verschiedener Farbstoffe wird ebenfalls hierdurch erleichtert. Aus wenigen Farbstoffen, wie beispielsweise einem blauen, einem roten und einem gelben Farbstoff, können praktisch alle gewünschten Färbungen hergestellt werden.

- 10 -

909849/1489

Therachemie chemisch  
therapeutische Ges.mBH  
D 3492

- 10 -

### Beispiel 1

2 Gewichtsteile N-Methyl-benzthiazolon-2-hydrazon und 1,54 Gewichtsteile 2.4-Diaminoanisol werden in einer Emulsion aus 10 Gewichtsteilen Fettalkohol, 10 Gewichtsteilen Fettalkoholsulfat und 70 Gewichtsteilen Wasser gelöst, auf pH 9,5 eingestellt, mit 1 Gewichtsteil Wasserstoffperoxid versetzt und auf 100 Gewichtsteile aufgefüllt.

Die so erhaltene Färbecreme färbt graue Haare bei 20° C innerhalb 30 Minuten dunkelbraunrot (mahagoni).

### Beispiel 2

2 Gewichtsteile N-Methyl-thiazolidon-2-hydrazon und 1,9 Gewichtsteile 1.5-Dihydroxynaphthalin werden in eine Emulsion wie unter Beispiel 1 eingearbeitet.

Die so erhaltene Färbecreme färbt graue Haare bei einem pH-Wert von 9,5 innerhalb 30 Minuten braunrot (kastanie).

- 11 -

Therachemie chemisch  
therapeutische Ges.mbh  
D 3492

- 11 -

### Beispiel 3

2 Gewichtsteile 1.2-Dimethyl-indazon-3-hydrazon-hydrochlorid und 1,58 Gewichtsteile 1.5-Dihydroxynaphthalin werden in einer Emulsion aus 10 Gewichtsteilen Fettalkohol, 10 Gewichtsteilen Fettalkoholsulfat und 70 Gewichtsteilen Wasser gelöst, auf pH 9,5 eingestellt, mit 1 Gewichtsteil Wasserstoffperoxid versetzt und auf 100 Gewichtsteile aufgefüllt.

Die so erhaltene Färbecreme färbt graue menschliche Haare bei Zimmertemperatur innerhalb 30 Minuten blau-violett.

### Beispiel 4

1 Gewichtsteil 1.2-Dimethyl-indazon-3-hydrazon-hydrochlorid und 0,52 Gewichtsteile Resorcin werden in Wasser gelöst, auf pH 9,0 eingestellt, mit 1 % Wasserstoffperoxid versetzt und auf 100 Gewichtsteile aufgefüllt. Mit dieser Färbelösung erhält man nach 20 Minuten bei einer Temperatur von 30° C auf menschlichem Haar eine grau-braune Färbung.

Therachemie chemisch  
therapeutische Ges.mbn  
D 3492

- 12 -

### Beispiel 5

Es werden Färbecremes hergestellt, wie im Beispiel 3 beschrieben, wobei jedoch als Hydrazone (Entwicklerkomponente) bzw. Kupplungskomponente die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen verwendet werden. Unter analogen Bedingungen erhält man die in der rechten Spalte der Tabelle angegebenen Färbungen.

Lfd. Nr.	Entwicklerkomponente	Kupplungskomponente	Farbe
1	N-Methyl-pyridon-4-hydrazon	$\alpha$ -Naphthol	braun
2	N-Methyl-pyridon-4-hydrazon	Resorcin-mono-methyläther	rot
3	N-Methyl-pyridon-4-hydrazon	1.6-Dihydroxy-naphthalin	braun
4	N-Methyl-pyridon-4-hydrazon	Resorcin	gelb
5	N-Methyl-pyridon-4-hydrazon	8-Hydroxy-chinolin	violett
6	N-Methyl-thiazolon-hydrazon	Resorcin-mono-methyläther	rot
7	N-Methyl-thiazolon-hydrazon	1.7-Dihydroxy-naphthalin	rotviolett
8	N-Methyl-thiazolon-hydrazon	$\alpha$ -Naphthol	rotviolett
9	N-Methyl-thiazolon-hydrazon	2.4-Diaminoanisol	dunkelrot-braun
10	N-Methyl-thiazolon-2-hydrazon	1-Phenyl-3-amino-pyrazolon-5	gelb

909849/1489

Therachemie chemisch  
therapeutische Ges.mBH  
D 3492

- 13 -

Lfd. Nr.	Entwicklerkomponente	Kupplungskomponente	Farbe
11	N-Methyl-thiazolon-2-hydrazon	Resorcin	hellbraun
12	N-Methyl-thiazolon-2-hydrazon	1-Phenyl-3,5-diketo-pyrazolidin	gelb
13	N-Methyl-thiazolon-2-hydrazon	1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5	gelbbraun
14	N-Methyl-thiazolon-2-hydrazon	Benzoylacetamino-2-methoxy-5-methyl-benzol	schwachgelb
15	N.N-Dimethyl-benzimidazolon-hydrazon	$\alpha$ -Naphthol	rotviolett
16	N.N-Dimethyl-benzimidazolon-hydrazon	m-Toluylendiamin	blau
17	N-Methyl-pyridon-2-hydrazon	$\alpha$ -Naphthol	rotviolett
18	N-Methyl-pyridon-2-hydrazon	Resorcin	gelbbraun
19	N-Methyl-pyridon-2-hydrazon	2.4-Diaminoanisol	braunrot
20	N-Methyl-pyridon-2-hydrazon	Resorcinmonomethyl-äther	rot
21	N-Methyl-pyridon-2-hydrazon	1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäureamid	gelb
22	N-Methyl-pyridon-2-hydrazon	8-Hydroxychinolin	rotviolett

- 14 -

909849/1489



Therachemie chemisch  
therapeutische Ges.mBH  
D 3492

- 14 -

Lfd. Nr.	Entwicklerkomponente	Kupplungskomponente	Farbe
23	N-Methyl-pyridon-2-hydrazon	1-Phenyl-3-amino-pyrazolon-5	gelb
24	N-Methyl-pyridon-2-hydrazon	1.5-Dihydroxynaphthalin	violett
25	N-Methylbenzthiazolon-2-hydrazon	1.5-Dihydroxy-naphthalin	dunkelbraun-rot
26	N-Methylbenzthiazolon-2-hydrazon	1.7-Dihydroxy-naphthalin	rotviolett
27	N-Methylbenzthiazolon-2-hydrazon	m-Toluylendiamin	braunrot
28	N-Methylbenzthiazolon-2-hydrazon	1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5	gelblich
29	N-Methylbenzthiazolon-2-hydrazon	Resorcin	gelbbraun
30	N-Methylbenzthiazolon-2-hydrazon	$\alpha$ -Naphthol	rotbraun
31	N-Methylbenzthiazolon-2-hydrazon	Resorcinmono-methyläther	rotbraun
32	N-Methylbenzthiazolon-2-hydrazon	1.5-Dihydroxy-naphthalin	braun
33	N-Methyl-benzthiazolon-2-hydrazon	1-Phenyl-3-amino-pyrazolon-5	gelb
34	N-Methylbenzthiazolon-2-hydrazon	1-Phenyl-3.5-diketo-pyrazolidin	gelblich

Therachemie chemisch  
therapeutische Ges.mbH  
D 3492

- 15 -

Lfd. Nr.	Entwicklerkomponente	Kupplungskomponente	Farbe
35	N-Methyl-thiazolidon- 2-hydrazon	8-Hydroxychinolin	hellbraun
36	N-Methyl-thiazolidon- 2-hydrazon	2.4-Diaminoanisol	gelbbraun
37	1.2-Dimethyl-indazonon- 3-hydrazon	$\alpha$ -Naphthol	blau-violett
38	1.2-Dimethyl-indazonon- 3-hydrazon	1.7-Dihydroxy- naphthalin	blau.
39	1.2-Dimethyl-indazonon- 3-hydrazon	2.4-Diaminotoluol	braun
40	1.2-Dimethyl-indazonon- 3-hydrazon	2.4-Diaminoanisol	braun
41	1.2-Dimethyl-indazonon- 3-hydrazon	1-Phenyl-3-methyl- pyrazolon-5	grün
42	1.2-Dimethyl-indazonon- 3-hydrazon	1.6-Dihydroxy- naphthalin	blau-violett
43	1.2.6-Trimethyl-pyridon -4-hydrazon	1.5-Dihydroxy- naphthalin	rotviolett
44	1.2.6-Trimethyl-pyridon -4-hydrazon	Resorcin	gelb
45	1.2.6-Trimethyl-pyridon -4-hydrazon	m-Diaminoanisol	rotbraun
46	1.2.6-Trimethyl-pyridon -4-hydrazon	1-Phenyl-3-methyl- pyrazolon-5	gelbbraun

909849/1489

Therachemie chemisch  
therapeutische Ges.m.b.H.  
D 3492

- 16 -

Lfd. Nr.	Entwicklerkomponente	Kupplungskomponente	Farbe
47	1-Methyl-chinolon-2-hydrazon	$\alpha$ -Naphthol	rotbraun
48	1-Methyl-chinolon-2-hydrazon	1.5-Dihydroxy-naphthalin	rotbraun
49	1-Methyl-chinolon-2-hydrazon	1.6-Dihydroxy-naphthalin	braunviolett
50	1-Methyl-chinolon-2-hydrazon	Resorcin	braunrot
51	1-Methyl-chinolon-2-hydrazon	m-Toluylendiamin	braunviolett
52	1-Methyl-chinolon-2-hydrazon	1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5	gelbbraun
53	1-Methyl-chinolon-2-hydrazon	1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäureamid	gelb
54	1-Methyl-chinolon-2-hydrazon	8-Hydroxy-chinolin	violettrot
55	1.2.6-Trimethyl-3-nitro-pyridon-4-hydrazon	$\alpha$ -Naphthol	braunrot
56	1.2.6-Trimethyl-3-nitro-pyridon-4-hydrazon	1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5	gelbbraun
57	1.2.6-Trimethyl-3-nitro-pyridon-4-hydrazon	Resorcin-mono-methyl-äther	braungelb
58	1.2.6-Trimethyl-3-amino-pyridon-4-hydrazon	2.4-Diaminoanisol	braunrot

- 17 -

909849/1489

Therachemie chemisch  
therapeutische Ges.mBH  
D 3492

- 17 -

Lfd. Nr.	Entwicklerkomponente	Kupplungskomponente	Farbe
59	1.2.6-Trimethyl-3-amino -pyridon-4-hydrazon	Resorcin	gelbbraun
60	N-Methyl-cyclohexeno- thiazolon-hydrazon	$\alpha$ -Naphthol	violett
61	N-Methyl-cyclohexeno- thiazolon-hydrazon	1.6-Dihydroxynaph- thalin	violett
62	N-Methyl-cyclohexeno- thiazolon-hydrazon	1-Phenyl-3-methyl- pyrazolon-5	gelb
63	N-Methyl-cyclohexeno- thiazolon-hydrazon	1-Phenyl-5-pyrazolon- 3-carbonsäureamid	gelbbraun
64	1.2.5-Trimethyl-pyrazo- lon-3-hydrazon	$\alpha$ -Naphthol	purpur
65	1.2.5-Trimethyl- pyrazolon-3-hydrazon	1.6-Dihydroxynaph- thalin	braunviolett
66	1.2.5-Trimethyl- pyrazolon-3-hydrazon	1.5-Dihydroxy- naphthalin	braunviolett
67	1.2.5-Trimethyl- pyrazolon-3-hydrazon	Resorcin	braun
68	1.2.5-Trimethyl- pyrazolon-3-hydrazon	8-Hydroxychinolin	rot
69	1.2-Dimethyl-5-chlor- indazolon-3-hydrazon	$\alpha$ -Naphthol	blauviolett
70	1.2-Dimethyl-5-chlor- indazolon-3-hydrazon	1.7-Dihydroxy- naphthalin	blau

- 18 -

909849/1489

Therachemie chemisch  
therapeutische Ges.mbh  
D 3492

- 18 -

Lfd. Nr.	Entwicklerkomponente	Kupplungskomponente	Farbe
71	1-Methyl-2-äthyl-5-nitro-indazon-3-hydrazon	$\alpha$ -Naphthol	schwarz-braun
72	1-Methyl-2-äthyl-5-nitro-indazon-3-hydrazon	1.5-Dihydroxy-naphthalin	schwarz braun
73	1-Methyl-2-äthyl-5-nitro-indazon-3-hydrazon	Resorcin	dunkelrot-braun
74	N-Methyl-chinolon-4-hydrazon	1.5.-Dihydroxy-naphthalin	blaugrau
75	N-Methyl-chinolon-4-hydrazon	2.4-Diaminoanisol	dunkelblau
76	N-Methyl-chinolon-4-hydrazon	m-Toluylendiamin	dunkelviolet
77	N-Methyl-chinolon-4-hydrazon	1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5	hellbraun
78	N-Methyl-chinolon-4-hydrazon	1-Phenyl-3-amino-pyrazolon-5	gelb
79	N-Methyl-benzthiazolon-(2)-[ $\omega$ -benzol-sulfonylhydrazon	$\alpha$ -Naphthol	rotbraun
80	N-Methyl-benzthiazolon-(2)-[ $\omega$ -benzol-sulfonylhydrazon	1.5-Dihydroxynaphthalin	braun

- 19 -

909849/1489

Therachemie chemisch  
therapeutische Ges.mBH

- 19 -

Lfd. Nr.	Entwicklerkomponente	Kupplungskomponente	Farbe
81	N-Methylbenzthiazolon-2-hydrazon	Benzoylacetanilid	gelbbraun
82	N-Methyl-pyridon-2-hy-drazon	Benzoylacetanilid	gelblich
83	N-Methyl-thiazolon-2-hy-drazon	Benzoylacetanilid	gelblich
84	N-Methyl-thiazolon-2-hy-drazon	Benzoylacet-(3'-methoxy)-anilid	gelblich
85	N-Methylbenzthiazolon-2-hydrazon	Benzoylacet-(3'-methoxy)-anilid	gelbbraun
86	N-Methyl-pyridon-2-hy-drazon	Benzoylacet-(3'-methoxy)-anilid	gelblich
87	N-Methyl-pyridon-2-hy-drazon	Benzoyl-(2'-methoxy-5'-methyl)-anilid	gelblich
88	1,2,5-Trimethyl-pyrazolon-3-hydrazon	Benzoyl-(2'-methoxy-5'-methyl)-anilid	gelblich
89	1,2,5-Trimethyl-pyrazolon-3-hydrazon	Benzoylacet-(3'-methoxy)-anilid	gelblich
90	N-Methyl-pyridon-2-hy-drazon	Acetessigsäureanilid	gelblich

BAD ORIGINAL

- 20 -

909849/1489

Lfd. Nr.	Entwicklerkomponente	Kupplungskomponente	Farbe
91	N-Methyl-6-nitro-benz-thiazolon-2-hydrazon	m-Diamintoluol	braun
92	N-Methyl-6-anilino-benz-thiazolon-2-hydrazon	1.5-Dihydroxy-naphthalin	braunrot
93	N-Methyl-6-acetamino-benzthiazolon-2-hydrazon	m-Diaminoanisol	braun
94	N-Methyl-6-äthoxy-benz-thiazolon-2-hydrazon	$\alpha$ -Naphtol	rotbraun
95	N-Methyl-6-chlor-benz-thiazolon-2-hydrazon	1-Phenyl-3-amino-pyrazolon-5	gelbbraun
96	N-Äthyl-benzthiazolon-2-hydrazon	Resorcin	gelbbraun
97	N-Methyl-4-phenyl-thiazolon-2-hydrazon	3-Amino-pyrazolon-5	gelb
98	N-Phenyl-4-tert.butyl-thiazolon-2-hydrazon	1,7-Dihydroxy-naphthalin	rotviolett
99	N-(4-methoxyphenyl)-4-methyl-thiazolon-2-hydrazon	1-Phenyl-3.5-diketo-pyrazolidin	gelb
100	N-(4-nitrophenyl)-4-methyl-thiazolon-2-hydrazon	Resorcin	braun
101	N-Äthyl-2-diäthylamino-chinolin-4-hydrazon	8-Oxychinolin	rotviolett
102	N-Methyl-3.5-dibrom-pyridon-4-hydrazon	m-Diaminoanisol	rotbraun
103	N-Methyl-2-äthylamino-pyridon-4-hydrazon	1-Phenyl-3-amino-pyrazolon-5	gelbbraun
104	N-Äthyl-3.3-dimethyl-indolinon-2-hydrazon	3-Amino-pyrazolon-5	hellbraun

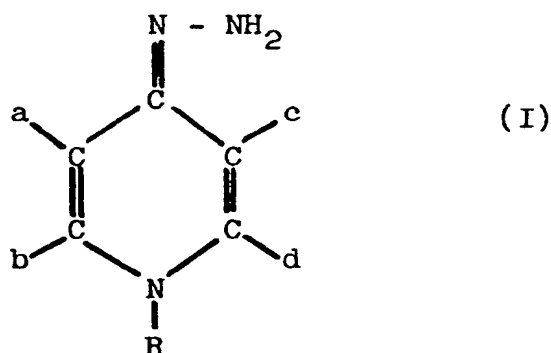
Lfd. Nr.	Entwicklerkomponente	Kupplungskomponente	Farbe
105	1.2-Dimethyl-6-nitro-indazolon-3-hydrazon	$\alpha$ -Naphthol	schwarzbraun
106	1.2-Dimethyl-6-cyan-indazolon-3-hydrazon	1.5-Dihydroxy-naphthalin	schwarzbraun
107	1-Methyl-2-äthyl-6-nitro-indazolon-3-hydrazon	m-Diaminotoluol	dunkelbraun
108	1.2-Diäthyl-6-nitro-indazolon-3-hydrazon	$\alpha$ -Naphthol	dunkelbraun
109	N-Methyl-benzoxazolon-2-hydrazon	1-Phenyl-3-amino-pyrazolon-5	gelb
110	N-Methyl-2-dimethyl-amino-pyridon-4-hydrazon	1.7-Dihydroxy-naphthalin	violett
111	N-Äthyl-2-diäthyl-amino-pyridon-4-hydrazon	m-Diaminoanisol	braunrot
112	N-Methyl-6-methoxy-benzthiazolon-2-hydrazon	1.5-Dihydroxy-naphthalin	blauviolett
113	3.5-Dimethyl-thiazolon-2-hydrazon	Resorcinmono-methyläther	rot
114	1.3.3-Trimethyl-indolinon-2-hydrazon	3-Amino-pyrazolon-5	hellbraun
115	1.2-Diäthyl-indazolon-3-hydrazon	2.4-Diaminotoluol	braun

Praktisch die gleichen Ergebnisse erhält man, wenn man anstelle der obigen Verbindungen mit den Nummern 1 bis 78 und 81 bis 115 die entsprechenden Salze der Hydrazone mit anorganischen oder organischen Säuren, vorzugsweise Salzsäure, verwendet.

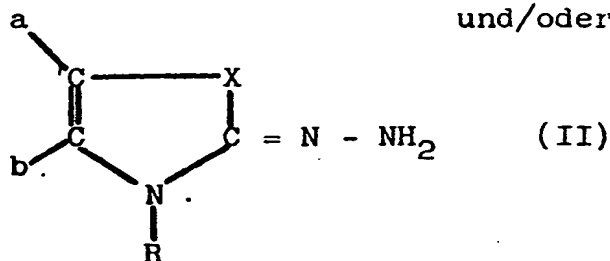


### Patentansprüche

- 1) Mittel zum Färben menschlicher Haare auf Basis von Oxydationsfarbstoffen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an heterocyclischen Hydrazonen und an sich für Haarfarbstoffe bekannten Kupplungskomponenten wie aromatischen Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltenden Verbindungen und Verbindungen mit aktiven Methylengruppen.
- 2) Mittel zum Färben menschlicher Haare gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
  - a) Hydrazonen der allgemeinen Formeln



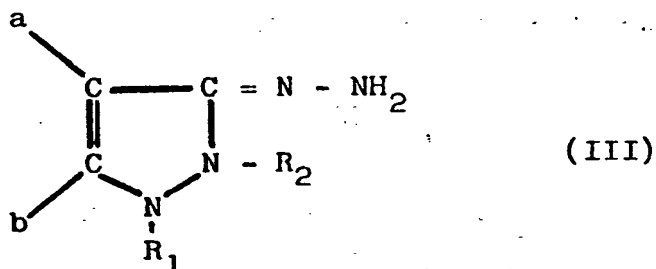
und/oder



ORIGINAL INSPECTED

wobei a und b bzw. c und d ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine aromatische oder funktionelle Gruppe oder ankondensierte alicyclische oder aromatische Ringe, die gegebenenfalls substituiert sind; R einen aliphatischen Rest sowie X zur Schließung eines aromatischen oder nicht aromatischen 5- oder 6-Ringes befähigte Atome oder Gruppen, bedeuten.

- 3) Mittel zum Färben menschlicher Haare gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Verbindungen der allgemeinen Formel



darin bedeuten:  $R_1$  und  $R_2$  einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen; a und b, ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 - 4 C-Atomen oder einen kondensierten aromatischen Ring, der gegebenenfalls substituiert sein kann.

ORIGINAL INSPECTED

Therachemie chemisch  
therapeutische Ges.mBH  
D 3492

- 24 -

- 4) Mittel zum Färben menschlicher Haare gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Kupplungskomponenten mit aktiven Methylengruppen Pyrazolone oder Anilide der Acet- oder Benzoylessigsäure enthält.
- 5) Mittel zum Färben menschlicher Haare gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Kupplungskomponenten 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-5, 1-Phenyl-3-aminopyrazolon-5, 1-Phenyl-3,5-diketopyrazolidon enthalten.
- 6) Mittel zum Färben menschlicher Haare gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Kupplungskomponenten eine der nachstehenden Verbindungen:  $\alpha$ -Naphthol, Dihydroxynaphthaline, m-Toluylendiamin, m-Diaminoanisol, Resorcin und Resorcin-mono-methyläther enthalten.
- 7) Mittel zum Färben menschlicher Haare gemäß Anspruch 1 bis 6, gekennzeichnet durch einen Gehalt an heterocyclischen Hydrazonen in Form ihrer Salze mit organischen oder anorganischen Säuren, vorzugsweise der Salzsäure.
- 8) Mittel zum Färben menschlicher Haare gemäß Anspruch 1 bis 6, gekennzeichnet durch einen Gehalt an heterocyclischen Hydrazonen in Form der Umsetzungsprodukte mit organischen Säurechloriden, vorzugsweise der Benzolsulfonsäure.

*D. Haas*  
(Dr. Haas)  
Gen.-Vollm. 26/1966 *u*

909849/1489

ORIGINAL INSPECTED

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**